

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРОДУКТЕ "СОВОЛ"

В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Е.П.Промышленникова, К.И.Пашкевич
Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С. Ковалевской, 20

Проведена качественная и количественная оценка содержания полихлорированных бифенилов в технической смеси Совола и Арохлора 1254 методом газожидкостной капиллярной хроматографии с использованием колонки НР-5 и пламенно-ионизационного детектора.

Кириченко Валентина Евгеньевна – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор более 130 публикаций.

Первова Марина Геннадьевна – аспирантка Института органического синтеза УрО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор 10 публикаций.

Промышленникова Елена Петровна – научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений.

Автор 28 публикаций.

Пашкевич Казимир Иосифович – заведующий лабораторией химии элементоорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений.

Автор более 500 публикаций.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) рассматриваются как глобальные, токсичные загрязнители окружающей среды, что обуславливает необходимость контроля за их поступлением и трансформациями под действием природных факторов. Аналитические методики предназначены либо для определения суммарного содержания технических смесей, либо для идентификации и определения индивидуальных изомеров. Последний вариант предпочтительнее, однако требуется более сложное и дорогое оборудование, более трудоемкие способы обработки проб и расчетов. В любом варианте при разработке методик определения ПХБ и при осуществлении контроля необходимы стандартные образцы или аттестованные смеси определяемых компонентов. За рубежом предлагаются изомеры индивидуальных ПХБ, охарактеризованные технические смеси ПХБ, стандартные образцы состава растворов в разных сочетаниях. В качестве вторичных стандартов при определении индивидуальных ПХБ выступают технические смеси ПХБ, для которых установлен качественный и количественный состав входящих в них компонентов. В России стандарты ПХБ не производятся. Для идентификации и градуировки приборов используются чаще всего зарубежные образцы технических смесей, например Арохлоров, либо наборы растворов индивидуальных соединений, например представительных изомеров, обозначаемых по номенклатуре ЮПАК [1,2] как ПХБ 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (нумерация и порядок замещения в ПХБ указаны в таблице).

Данные хроматографического анализа технической смеси Совтол-10 (условия ГХ анализа - 1)

№ ПХБ	Замещение в кольцах	Время удерживания, мин	Относительное содержание, %
31	25-4	16.00	0.8
28	24-4		
52	25-25	17.12	3.9
49	24-25	17.25	1.5
44	23-25	17.81	1.9
41	234-2	18.29	0.8
64	236-4		
74	245-4	19.24	1.8
70	25-34	19.54	6.2
66	24-34		3.9
95	236-25		
91	236-24	19.76	0.9
56	23-34	20.24	2.0
60	234-4		
92	235-25	20.40	2.1
84	236-23		
101	245-25	20.54	6.5
99	245-24	20.75	5.7
97	245-23	21.43	2.1
87	234-25	21.75	3.3
85	234-24	21.93	2.4
110	236-34	22.22	7.7
82	234-23	22.72	1.0
149	234-245	23.34	3.1
118	245-34	23.65	10.1
153	245-245	24.76	6.1
132	234-236		
105	234-34	25.00	4.3
138	234-245	26.31	6.4
128	234-234	24.83	1.5
156	2345-34	29.39	0.9
180	2345-245	30.42	0.6

Цель данной работы состояла в идентификации и количественной оценке компонентов технических смесей Совол и Совтол-10, произведенных в СССР и широко используемых в действующих до настоящего времени электротехнических установках. Охарактеризованная техническая смесь может быть использована в качестве стандарта при определении ПХБ в технических смесях и объектах внешней среды.

Распределение индивидуальных ПХБ в технических смесях Арохлорах (США), Клофенах (Германия), Фенохлорах (Франция), Канехлорах (Япо-

ния) исследуется уже два десятилетия [2-7]. Прогресс связан с применением высокоэффективных капиллярных колонок, многомерной капиллярной хроматографии, масс-спектрометрического детектирования, использованием в качестве стандартов всех индивидуальных ПХБ [6], однако до сих пор не найдено условий, позволяющих на одной колонке разделить все ПХБ в определенной технической смеси [2, 3, 8]. Распределение индивидуальных ПХБ в образце Совола рассмотрено в единственной работе [3], причем авторы сомневаются, что этот образец достаточно представителен для отражения особенностей произведенных в СССР продуктов.

Совол и Совтол в основе содержат одинаковую техническую смесь (пентахлорбифенил), в Совтол вводилось 10 % трихлорбензолов. Следовало ожидать распределения изомеров в Соволе близким к техническим смесям Арохлор 1254, Канехлор 500 и аналогичным.

Работа выполнена с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой НР-5 с метилфенил (5%) полисилоксановой неподвижной фазой (НФ). Выбор обусловлен наличием опубликованных данных о порядке удерживания всех 209 изомеров ПХБ на этой НФ [1,2], о составе аналогичных Соволу технических смесей Арохлор 1254 [6,8], Канехлор 500 [7], полученных с использованием этой НФ. Количественную оценку проводили с ПИД, положительным моментом которого является одинаковый отклик детектора к изомерным ПХБ с одинаковым числом атомов хлора. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных коэффициентов отклика ПИД к изомерным ПХБ подтверждено [4].

Экспериментальная часть

Работу выполняли с использованием газового хроматографа "Shimadzu GC-14A" с ПИД и кварцевой капиллярной колонкой НР-5 длиной 30 м. Использовали разные режимы программирования температуры колонки.

1. Начальная температура колонки составляла 100°C, выдержка 1 мин, программирование со скоростью 10°C/мин до 220°C, выдержка 1 мин, программирование со скоростью 2°C/мин до 260°C, выдержка 5 мин.

2. Начальная температура колонки составляла 130°C, выдержка 3 мин, программирование со скоростью 10°C/мин до 280°C, выдержка 10 мин.

Температура испарителя - 260°C, детектора - 300°C. Газ-носитель азот, ввод пробы в режиме без деления потока в течение 1 мин, далее деление потока 1:50. Регистрация хроматограмм и расчет

площадей пиков проведены с использованием автоматического интегратора "Chromatopack C-R6A". Образцы технических смесей Совтол-10 и Арохлор 1254 получены с завода "ВИЗ" (г.Екатеринбург), где они используются в действующих трансформаторах. Образец Совтола-10 перегнан в вакууме при 5 мм рт. ст., отобрана фракция в интервале температур 190-210°C. Содержание хлора в нем составило 52 %. Для анализов приготовлены растворы смесей в очищенном гексане с концентрацией 1 мг/см³. В качестве стандартов использованы растворы сертифицированных образцов ПХБ 28, 52, 101, 138, 153, 180 фирмы "Promochem" (Германия) в гексане с концентрацией 0.1 мг/см³.

Результаты и их обсуждение

Хроматограммы образца перегнанного Совтола(Совола) и Арохлора 1254 для сравнения даны на рис. 1 и 2. Характер распределения изомерных ПХБ в образцах очень близок. На хроматограммах Совола постоянно регистрировалось около 50 пиков. Полученные в наших условиях хроматограммы Арохлора 1254 и Совола аналогичны приведенным в [3]. При идентификации индивидуальных ПХБ в технической смеси Совол мы опирались на порядок удерживания шести стандартных ПХБ 28, 52, 101, 138, 153, 180 в условиях эксперимента. Заключение об отнесении других регистрируемых пиков делали на основе литературных аналогий. В основном ориентировались на данные [6], полученные при межлабораторном исследовании Арохлора 1254 с использованием приборных комплексов с неподвижными фазами разной природы и разными способами детектирования и при исследовании Совола [3]. Рассматривали пики, площадь которых со-

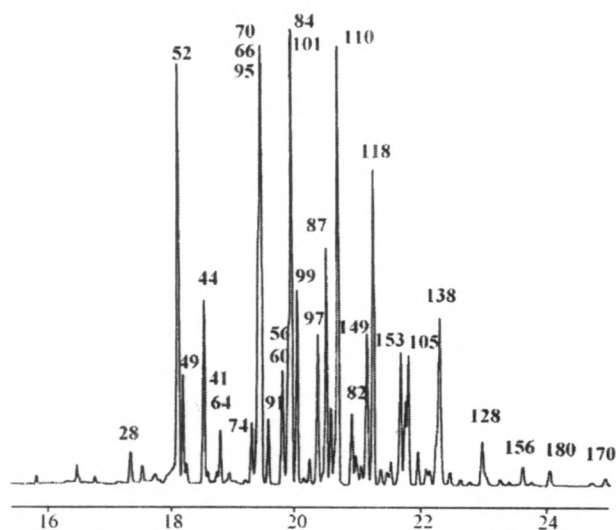


Рис.1. Хроматограмма образца Арохлора 1254 (условия 2)

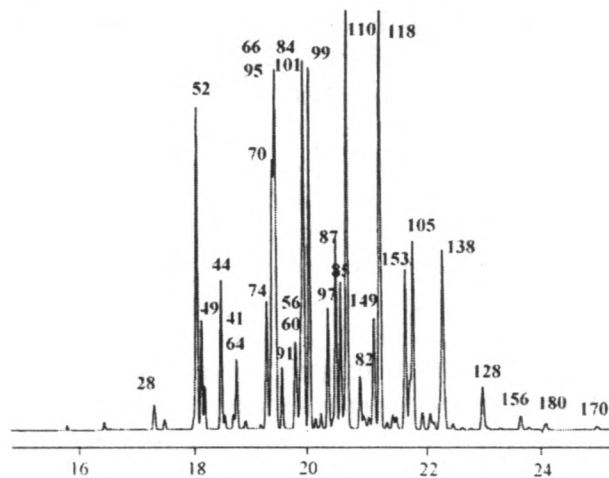


Рис.2. Хроматограмма образца Совола (условия 2)

ставляла не менее 0.3 % от общей площади пиков. Меньшие пики мы не включали из-за вероятности ошибок, обусловленных небольшим числом стандартов и ложными пиками хроматографической системы.

Идентифицированные ПХБ в смеси Совол указаны на рис.2 и в таблице. В сравнении с Арохлором 1254 обращает внимание большее относительное содержание пентахлорбифенилов ПХБ 99, 101, 118. В условиях 2 индивидуальными пиками выходят основные составляющие смеси: ПХБ 52, 99, 110, 118, 153. В условиях 1 пик ПХБ 84 разделяется с пиком ПХБ 101, а пик ПХБ 132 сливается с пиком ПХБ 153, отделяясь от пика ПХБ 105. На пик ПХБ 138 могут накладываться пики ПХБ 163, 164, но их содержание бывает существенно ниже, чем ПХБ 138 [6-8]. В наших условиях тетрахлорбифенилы ПХБ 66 и ПХБ 70 и пентахлорбифенил ПХБ 95 элюировались совместно, причем пик имел максимальную интенсивность на хроматограммах.

Относительное содержание индивидуальных ПХБ в Соволе рассчитывали двумя способами. В одном случае экспериментально определяли градуировочные коэффициенты ПХБ 52, 101, 138, 153, 180 относительно ПХБ 28 (трихлорбифенил) и далее анализировали раствор Совола с использованием ПХБ 28 в качестве внутреннего стандарта. Идентифицированным тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилам приписывали соответственно градуировочные коэффициенты ПХБ 52, ПХБ 101, усредненный коэффициент ПХБ 138 и ПХБ 153, коэффициент ПХБ 180. Во втором случае для три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилов рассчитывали теоретические градуировочные коэффициенты обычным способом [9]. Результаты совпадали в пределах 10 %. В таблице приведены относительные содержания основ-

ных индивидуальных ПХБ, рассчитанные с использованием определенных нами градуировочных коэффициентов. Затруднительна оценка содержания ПХБ 70, 66, 95. Литературные данные о распределении указанных ПХБ в аналогичных технических смесях противоречивы: иногда показано преимущественное содержание ПХБ 95 [5, 7], а иногда наоборот [6]. Мы приняли в расчетах соотношение тетра : пентахлорбифенилов для суммарного пика равным 2 : 1.

Относительные содержания индивидуальных ПХБ в технических смесях могут изменяться от партии к партии. При анализе четырех образцов Совтола во всех обнаруживались те же компоненты, общий вид хроматограммы (отпечаток пальца) совпадал. Так, содержание пентахлорбифенила ПХБ 118 варьировалось от 10 до 12 %, гексах-

лорбифенила ПХБ 138 от 6.2 до 7.4 %. Содержание тетрахлорбифенила ПХБ 28 изменялось от 0.4 до 0.9 %, а гептахлорбифенила ПХБ 180 от 0.3 до 1.0 %, т. е. различия существенны для наиболее и наименее летучих компонентов. Суммарное содержание тетрахлорбифенилов составляло 19-21 %, пентахлорбифенилов - 53-58 %, гексахлорбифенилов - 19-23 % для наиболее различающихся образцов.

Таким образом, охарактеризована техническая смесь ПХБ на основе Совола. Полученный результат следует рассматривать как полуколичественную оценку распределения изомеров ПХБ в Соволе вследствие неполного разделения ряда пиков и ограниченного числа стандартных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. High-resolution PCB analysis. Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners /Mullin M.D., Pochini C.M., S.McCrindle, M.Romkes, Sofe S.H., Sofe L.M. // Environ. Sci. Technol. 1984. V.18. P.468.
2. Frame G.M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 1. Retention and coelution database // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V.357. P.714.
3. High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenochlor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography / Kannan N., Schulz-Bull D.E., Petrick G., Duinker J.C. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992. V.47. P.201.
4. On the use of reference standards for quantitative trace analysis of PCBs by HRGC. Analyses of technical PCB formulations by HRGC/FID /Krupcik J., Kocan A., Petrik J., Leclercq P.A., Ballschmiter K. // Chromatographia. 1992. V.33. P.514.
5. Schulz D.E., Petrick G., Duinker J.C. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Arochlor and Clophen mixtures by multidimensional gas-chromatography-electron capture detection // Environ.Sci.Technol. 1989. V.23. P.852.
6. Frame G.M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2. Semiquantitative Aroclor congener distributions // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V.357. P.714.
7. Development of a quantification methodology for polychlorinated biphenyls by using Kanechlor products as secondary reference standard / Boonyathumanondh G.M., Watanabe S., Laovaku W., Tabucanon M. // Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V.352. P.261.
8. Characterization of three Arochlor mixtures using a new cyanobiphenyl stationary phase/Hillery B.R., Girard J.E., Schantz M.M., Wise S.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V.357. P.723.
9. Гиошон Ж., Гийемен К.. Количественная газовая хроматография. Ч.1. М.: Мир, 1991. С. 535.

* * * * *